

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-036614

(43)Date of publication of application : 07.02.1989

(51)Int.Cl.

C08F255/00
C08F 4/36
// (C08F255/00
C08F220:18)

(21)Application number : 62-191292

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 30.07.1987

(72)Inventor : TERANISHI KIYOSHI
TAKIGAWA SHOJI
NOMURA TOMIO
SAKAI KOUZOU

(54) NOVEL METHOD FOR POLYMERIZATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To readily and efficiently obtain an acrylate or methacrylate graft copolymer of an olefin copolymer, by using a specific organic peroxide based catalyst in polymerizing an acrylate or methacrylate in the presence of an olefin.copolymer.

CONSTITUTION: An acrylate or methacrylate is polymerized in the presence of an olefin.copolymer (preferably ethylene.propylene copolymer, etc.) using an organic peroxide based polymerization catalyst (preferably di-tert-butyl- diperoxyphthalate, etc.) capable of forming two or more radicals in 1mol. of the catalyst after decomposition, preferably at 90W140° C. Furthermore, the olefin.copolymer is preferably used in a state of a solution thereof dissolved in mineral oil, etc., to reduced viscosity in polymerizing the (meth)acrylate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

English Translation of JP 64-036614 A

* NOTICES *

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by Cross Language Inc. So the translation may not reflect the original precisely.
 2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
 3. The drawings and tables are not translated.
-

2. claims

1. If, in existence of olefin copolymer, acrylate is polymerized (meta), it is a new polymerization method to be characterized by what polymerization catalyst of the organic peroxide system which it is done in case, and produce radical of higher than 2 by the end of one molecular of catalyst after decomposition is used as.
2. A polymerization method as claimed in patent request field Clause 1 to use polymerization catalyst of organic peroxide system producing two radical by the end of one molecule of a catalytic substance after the resolution as.
3. Polymerization catalyst is general formula [I]

Or it is / and general formula [II]

A polymerization method as claimed in any one of Clause one or two patent request ranges that are organic peroxide shown to in (a ceremony, R, R', R'', R', R'', hydrogen or alkyl group of less than or equal to carbon number 15).

4. Patent request range Clause 1-3 that general formula [I] / general formula [II] 10/90-90/10 use mixture polymerization catalyst of (mole ratio) as, a polymerization method as claimed in either.

3. Detailed description of the invention

[Industrial Application Field]

If the present invention polymerizes an acrylate monomer or methacrylate principal monomer ((meta) acrylate is said as a generic designation of both as follows) in the whole olefin copolymer, it is done case, and polymerization catalyst of organic acid peroxide thing system generating radical of higher than 2 by the end of one molecular is used, production method of oil solubility polymer getting acrylate graft copolymer effectively (meta) of olefin copolymer is related to.

[Prior Art], [Problems to be solved by the Invention]

There is a person of 2 of poly (meta) acrylate system with a thing of olefin copolymer system in viscosity index improver, but an each good point, shortcoming are had. It is finished in the use quantity that there is few in a thing of olefin copolymer system so that a body up effect is big, but on the other hand there is shortcoming that pour-point

depressant must be used together to hold cryogenic temperature flowability. A thing of poly (meta) acrylate system is superior in cryostatic temperature flow properties, but it is slightly inferior to a body up effect. A good point of poly (meta) acrylate is made, and this olefin copolymer should be adapted itself to, of olefin copolymer, examination of acrylate graft copolymer is done (meta). For example, it is oxidized with air in olefin copolymer partially, after generation succeeded in getting hydroperoxide by the end of olefin copolymer, there is a method to polymerize (Japanese Patent Publication No. 48-42685). However, it is always difficult at the time of the oxidation by a base method to get uniform hydroperoxide. In addition, a trial to make unsaturation epoxide resin direct grafting in olefin copolymer is made (Japanese Patent Publication No. 62-18598). However, a base method is disadvantageous in that expensive unsaturation epoxide resin is used. In addition, grafting polymerizes in acrylate in some solution of necessary olefin copolymer grafting (meta) to raise a rate, a method remaining olefin copolymer is added after polymerization, and to adjust is devised (Japanese Patent Publication No. 62-6600). However, it is necessary a base method divides into twice, and to add olefin copolymer, manipulation is complicated.

[Means to solve the Problems]

As a result of having examined about the simple and easy method how grafting did acrylate in olefin copolymer as for the present invention effectively (meta) zealously, the present invention was led to. In other words if the present invention polymerizes acrylate in existence of olefin copolymer (meta), what it is done case, and polymerization catalyst of organic peroxide system generating radical of higher than 2 by the end of one molecular of catalyst after decomposition is used as is characterized by.

Generally olefin copolymer used for the present invention is olefin copolymer such as ethylene, propylene, butylene, isobutylene, isoprene, butadiene, and these olefin and copolymer with styrene, cyclopentadiene, dicyclopentadiene, ethylidene, ノルボルネン can be used again, too. Ethylene propylene copolymer and styrene isoprene copolymer are easy to be obtained, and it is generally preferable. In addition, both a viscosity index improvement effect and the thing which nitrogen atom was incorporated into for the purpose of applying clarification dispersibility to scatter varnish, Iah Tsuji occurring under high temperature can be used. For an example of a method to produce such things, inter-polymerization or grafting adds acid such as maleic acid to olefin copolymer (anhydrous), is given a method to make amidation, imide with amine more (poly). Besides, after it was oxidized in olefin copolymer (poly), and having been oxidized in amine and a reacted thing, olefin copolymer, the things which did formaldehyde and the thing which made condense with amine (poly), olefin and 含窒素 monomer (N- vinylpyrrolidone, N- ビニルチオピロリドン, dialkylamino ethyl methacrylate) and copolymerization various kinds of things can be used. As for molecular weight Mw 30000-200000 of these olefin copolymer, a thing is preferable than a body up effect, a viewpoint of viscosity index. In addition,

this molecular weight uses リニヤーポリエチレン as analytical curve, and it is demanded by high temperature GPC.

It is monomer used for a case to produce normal (meta) acrylate system viscosity index improver, and, for acrylate system principal monomer used with the present invention (meta), tripartite compound equal to or less than is usually used as it.

(a) Carbon atom having normal chain or branching, more than alcohols having 8-30 and acrylic acid, one kind of ester with methacrylic acid or two kinds

(b) Carbon atom having normal chain or branching, more than 1-4 alcohols and acrylic acid, one kind of ester with methacrylic acid or two kinds

(c) As for these (a), the (b), the rate of three constituent of (c), 0-50 constituent % by weight is 0-50 constituent % by weight 50-100 constituent % by weight (c) (b) (a), and preferably (a) 1-30 constituent % by weight is usually 1-30 constituent % by weight 60-99 constituent % by weight more than vinyl group component aromatic compounds (styrene, vinyltoluene), unsaturated dicarboxylic acid ester (ester function, carbon atom having normal chain or branching, Murray acid ester having 1-30 alkyl groups, fumarate ester), one kind of polymerizable monomers such as nitrogen atom component unsaturated compound (dimethylaminoethyl (meta) acrylate, diethylaminoethyl (meta) acrylate, morpholino alkyl (meta) acrylate, vinylpyrrolidone, ビニルチオピロリドン, (meta) acrylonitrile, (meta) acrylamide) or two kinds (c) (b).

It is catalyst general formula of 1.2 functionality as example of polymerization catalyst of organic peroxide system producing radical of higher than 2 by the end of one molecule of a catalytic substance after the resolution used in the present invention

During the ceremony of [I, as for R, R', phenyl group shows cycloalkyl groups an alkyl group of less than or equal to carbon number 15 (alkyl) (alkyl), R and R' may be different in the same. A is cyclo alkylene group, the (alkyl) trihorse mackerel Ren basis or a general formula phenylene group saturation of less than or equal to carbon number 15, alkylene group of unsaturation (alkyl) (alkyl)

It is the basis that it appears, and is shown, and B is alkylene group of less than or equal to carbon number 15, and it is same], and R shows a thing accompanied by a thing or / which alkyl and alkyl group do not stick to and alkyl group to the above, mono, tri, as for the alkyl group of this case, the includes tetraalkyl substitution product, total number of carbons 15 of alkyl group is the following. For an example of a concrete compound shown in general formula [III], [IV], [V], 2.5-2.5- dimethyl - bis (two - ethyl hexanoyl peroxy) hexane, 2.5- 2.5- dimethyl - bis (benzoyl peroxy) hexane, 2.5- 2.5- dimethyl - bis (methylbenzoyl peroxy) hexane, di-t- butyl peroxy hexahydro terephthalate, di-t- ブチルパーオキシアジペート, di-t- butyl - diperoxy phthalate, di-t- ブチルパーオキシトリメチルアジペート, di-t- ブチルパーオキシアザレート, 1.1- 3.3.5- di-t- butyl peroxy -

trimethylcyclohexane, 1.1- di-*t*- butyl peroxy cyclohexane, 2.2- di- (*t*- butyl peroxy) - butane, 4.4- di-*t*- ブチルパーオキシバレリツクアシッド -*n*- butyl ester, 2.5- dimethyl - 2.5- di(*t*- butyl peroxy) - hexane, 2.5- dimethyl - 2.5- di(*t*- butyl peroxy) - ヘキシ - 3 are given.

2. A catalytic substance general formula of three functionality

During the ceremony of [as for R, R', R'' , phenyl group shows cycloalkyl groups an alkyl group of less than or equal to carbon number 15 (alkyl) (alkyl), R'' may be different from R' in the same. D is carbon hydride residue of 3 values of less than or equal to carbon number 15, and, for example, alkylene is cycloalkylene, residue] of 3 values to occur (alkyl) from phenylene, trihorse mackerel Ren (alkyl), and alkyl shows a thing accompanied by a thing or / which is not accompanied by alkyl group and alkyl, mono, and di, alkyl group of this case shows travelling substitution product, lower than total number of carbons 15 of alkyl group are shown. For an example of these concrete compounds, tris - (*t*- butyl peroxy) triazine, tris - (*t*- butyl peroxy) benzene tricarboxylic acid ester, tris -*t*- ブチルパーオキシジメチルアジペート, 2.6- 2.4.6- dimethyl - bird (*t*- butyl peroxy) heptane are given. Various things are sold from medicine gnu Lee Co., Ltd. and Nippon Oil & Fats Co., Ltd. which these compounds make, for the example, things of commercial names such as Japanese nutmeg ester A0, Japanese nutmeg ester AB, Japanese nutmeg ester HTP, Japanese nutmeg ester AZ, Japanese nutmeg ester AD, Japanese nutmeg ester PH, Japanese nutmeg TMA, 29, 22, 17, トリゴノツクス トリゴノツクス トリゴノツクス D, トリゴノツクス カヤヘキサ YD, Japanese nutmeg gin (a product made in medicine gnu Lee becoming as things mentioned above), 250, パーヘキサ パーヘキサ 25IN, パーヘキサ 25Z, パーヘキサ 25MT, par butyl IF, パーヘキサ TMH, パーヘキサ 3M, 22, パーヘキサ C, パーヘキサ パーヘキサ V, par butyl TM (the above, a product made in Nippon Oil & Fats) are given.

It is a catalytic substance of two functionality that these are favorable among various polyfunctional catalyst. In that case of a catalytic substance of three functionality, it is different by polymerization temperature, but three dimension of a polymer is easy to happen, it is forced whether choice of temperature is a difficulty. If these do larger than polymerization temperature 130 degrees Celsius in polymerization of three functionality catalytic substances, three dimension does not happen, but decomposition of catalyst is early in this temperature, and rate doing 帰与 is estimated by polymerization when little, it is uneconomical. There is a preferred thing on two functionality catalytic substances. Because a grafting apparition is easy to be provided effectively, it is a general formula

Or / extends

During the ceremony of [it is shown to that " " , $R' "$, R'' , $R' R$ in hydrogen

or alkyl group) of less than or equal to carbon number 15. A case of general formula [I] / general formula [II] = 10/90-90/10 (mole ratio) is the particularly preferable.

The present invention uses a polyfunctional peroxide system catalytic substance as essential, but, for example, other polymerization catalyst may use peroxide system catalyst (benzoyl peroxide, cumyl peroxide, dicumyl peroxide, butanone peroxide) and azo catalyst (azo - screw isobutyronitrile, azobis Valeron tolyl) of one functionality together appropriately if necessary. In this case, 一官能性触量 is usually less than 50 % by weight of all catalyst quantity.

In the present invention, when olefin copolymer is used in a state of solution in polymerization of acrylate (meta), degree of viscosity goes low, preferred. Preferred, for this solvent, a thing dissolving both of olefin copolymer and poly (meta) acrylate can give various kinds of things such as mineral oil, aromatic system solvent (benzene, toluene, xylene), hydrocarbon system solvent (cyclohexane, hexane, heptane, isoparaffin system solvent by propylene oligomer), chloro system solvent (ethylene dichloride), but book polymer is taken into consideration from what is used by lubricating oil, and it is desirable to use mineral oil. As this occurs, 20-90 olefin copolymer % by weight is 80-10 acrylate % by weight (meta), and 5-80 % by weight is desirable for rate for solvent of a total weight of acrylate with olefin copolymer (meta) again, and the ratio of acrylate is generally 20-70 % by weight with olefin copolymer (meta). About polymerization temperature, it is different by decomposition temperature of a catalytic substance, but preferably 70-180 degrees Celsius are usually 90-140 degrees Celsius. The polymer which is provided in a base method, of olefin copolymer, olefin copolymer, it is with tripartite mixture of acrylate graft copolymer, poly (meta) acrylate (meta). A ratio to occupy in this, polymer of graft copolymer is different from used olefin copolymer by the ratio of acrylate (meta). A ratio used as graft-copolymerization thing of acrylate (meta) rises so that rate of olefin copolymer generally rises. For example, as a representative example, more than 40% of an acrylate monomer are used as graft copolymer in the event of (weight ratio) ratio 80/20 of olefin copolymer / (meta) acrylate (meta), higher than 25% are used as graft copolymer in the event of (weight ratio) the ratio 40/60. Of course, the acrylate which was not offered for use as this graft copolymer (meta) becomes poly (meta) acrylate. This poly (meta) acrylate ingredient acts as spirit of viscosity index improver, too. For this case, as for the molecular weight (M_w) of a poly (meta) acrylate ingredient, a thing in 50000-500000 ranges is preferable (a thing got polystyrene as analytical curve as for this molecular weight M_w by GPC). As thus described, according to the process of the present invention, graft copolymer of a high ratio is provided easily, this graft copolymer works in phase separation prevention of olefin copolymer constituent and poly (meta) acrylate constituent effectively.

It is less than [Examples], and the present invention is explained by an example, but the present invention is not limited by this.

Example 1

20 parts of meta acrylate having alkyl group of 15 parts of olefin copolymer, C12 to 18s of Mw8 ten thousand, butyl meta acrylate two parts, vinylpyrrolidone one part are added to a glass reaction vessel substituted for nitrogen by 20 mineral oil (100 neutral oil) part by weight (it is abbreviated to a department as follows), the ethylene / propylene =50/50 ratio, and 120-150 degrees Celsius are heated to, it is stirred, and it is dissolved uniformly. While casting two parts of various polymerization catalyst, liquid mixture of 18 parts of mineral oil in temperature shown in table -1 continually afterwards for five hours, it is polymerized. After catalytic substance injection, it makes, furthermore, it is kept, and the temperature conclude polymerization for three hours. Rubber membrane dialysis is performed by light petroleum solvent in this polymer solution afterwards, discretion gathers only a polymer. Subsequently this polymer is dissolved in cyclohexane, silica gel can be written in centrifugal chromatogram as carrier. It is changed with 1/9 1/3 cyclohexane → cyclohexane / chloroform =1/3 volumetric ratio → ethyl ether / chloroform =1/3 → ratio → acetone / chloroform =1/9 → ratio as solvent unfolding at this time sequentially, of olefin copolymer, meta acrylate graft copolymer of olefin copolymer, meta acrylate polymer, tripartite, fractionation was done. Graft copolymer is division made discretion in cyclohexane / chloroform - ethyl ether / chloroform solvent. In this way a ratio of graft copolymer in a polymer was measured, and a result of table -1 was got. In addition, at the same time, during table -1, a result of a case using a peroxide catalyst made by one sensuality is written down as comparison.

As can be appreciated, than table -1 it is found that a case with the use of a catalytic substance made by many sensuality has much grafting apparition content. In the event of 29, 22, トリゴノックス Japanese nutmeg ester ph, high grafting thing content is given in particular.

Example 2

As a catalytic substance, both of 29, トリゴノックス Japanese nutmeg ester PH are used together, other polymerizes by the method that is completely similar to example 1, grafting compound content was measured, and resultant of table -2 was got.

It is found that synergy appears by using a catalytic substance of both together than table -2, and graft efficiency rises.

[Effects of the Invention]

When acrylate was polymerized in olefin copolymer (meta) without adopting a complicated method and and a polymerization method of the present invention was superior economically, as can be appreciated, than table - table 1, -2 a grafting apparition is provided effectively.

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-36614

⑪ Int.Cl.⁴C 08 F 255/00
4/36// (C 08 F 255/00
220:18)

識別記号

MQC
MET

庁内整理番号

6681-4J
7167-4J

⑬ 公開 昭和64年(1989)2月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 新規重合方法

⑮ 特 願 昭62-191292

⑯ 出 願 昭62(1987)7月30日

⑰ 発 明 者 寺 西 清 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑱ 発 明 者 滝 川 尚 二 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 野 村 富 男 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑳ 発 明 者 酒 井 公 武 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

㉑ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

明 細 書

1. 発明の名称

新規重合方法

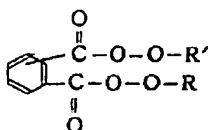
2. 特許請求の範囲

1. オレフィン・コポリマーの在存において、(メタ)アクリレート重合させるに際し分解後の触媒の1分子中に2個以上のラジカルを生ずる有機過酸化物系の重合触媒を用いることを特徴とする新規重合方法。

2. 分解後の触媒の1分子中に2個のラジカルを生ずる有機過酸化物系の重合触媒を用いる特許請求の範囲第1項に記載の重合方法。

3. 重合触媒が、一般式〔I〕 $R-O-O-\text{C}_6\text{H}_4-O-O-R'$ 又は

／および一般式〔II〕



(式中、R、R'、R¹、R²、R³は水素又は炭素数15以下のアルキル基)で示される有機過酸化物である特

許請求の範囲第1～2項のいずれかに記載の重合方法。

4. 一般式〔I〕／一般式〔II〕が10/90～90/10(モル比)の混合重合触媒を用いる特許請求の範囲第1～8項、いずれかに記載の重合方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はオレフィン・コポリマー中においてアクリレートモノマーまたはメタアクリレートモノマー(以下両者の総称として(メタ)アクリレートと云う)を重合させるに際して1分子中に2個以上のラジカルを発生させる有機過酸化物系の重合触媒を用い、オレフィン・コポリマーの(メタ)アクリレートをグラフト共重合体を効率的に得る新規重合法に関する。

〔従来の技術〕、〔発明が解決しようとする問題点〕

粘度指数向上剤にはオレフィン・コポリマー系のもものとポリ(メタ)アクリレート系の2者があるが、それぞれ長所、欠点を有している。オレフ

イン・コポリマー系のものは増粘効果が大きいいため少ない使用量ですむ反面、低温流動性を保持するためには流動点降下剤を併用しなければならないとの欠点がある。ポリ(メタ)アクリレート系のものは、低温流動性にすぐれるが、増粘効果にやや劣る。このオレフィン・コポリマーと、ポリ(メタ)アクリレートの長所を組み合わせ、オレフィン・コポリマーの(メタ)アクリル酸エステル・グラフト共重合体の検討がなされている。たとえば、オレフィン・コポリマーを部分的に空気等で酸化し、オレフィン・コポリマー中にヒドロ過酸化物を生成せしめた後重合する方法がある(特公昭48-42685)。しかし、本方法では酸化時に常に均一のヒドロ過酸化物を得ることが困難である。又、オレフィン・コポリマー中で不飽和エポキシ樹脂を直接グラフト化する試みもなされている(特公昭62-18598)。しかし、本方法は高価な不飽和エポキシ樹脂を使用するという難点がある。又、グラフト化率を高めるために必要なオレフィン・コポリマーの一部の溶液中で(メタ)

も使用できる。一般的には、エチレン・プロピレン共重合体やスチレン・イソブレン共重合体が入りやすく好ましい。又、粘度指数向上効果以外にも高温下で発生するワニス、スラッジ等を分散させるため清浄分散性を付与する目的で窒素原子を含有させたものも使用することができる。このようなものを製造する方法の例としては、オレフィン・コポリマーに(無水)マレイン酸等の酸成分を共重合、又はグラフト付加し、更に(ポリ)アミン類でアミド化、イミド化する方法が挙げられる。更にはオレフィン・コポリマーを酸化し(ポリ)アミン類と反応させたもの、オレフィン・コポリマーを酸化した後、ホルムアルデヒドと(ポリ)アミン類でマンニツヒ縮合させたもの、オレフィン類と含窒素モノマー(N-ビニルピロリドン、N-ビニルチオピロリドン、ジアルキルアミノエチルメタクリレート等)と共重合したものなど、種々のものを使用できる。これらオレフィン・コポリマーの分子量Mwは8~20万のものが増粘効果・粘度指数の観点より好ましい。尚、本分

アクリレートをグラフト重合し、重合後、残りのオレフィン・コポリマーを添加して調整する方法も考案されている(特公昭62-6600)。しかし、本方法は2回に分けてオレフィン・コポリマーを加える必要があり、操作が煩雑である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、オレフィン・コポリマーに効果的に(メタ)アクリレートをグラフトする簡便な方法につき鋭意検討した結果、本発明に到った。すなわち、本発明は、オレフィン・コポリマーの存在において(メタ)アクリレートを重合させるに際して分解後の触媒の1分子中に2個以上のラジカルを発生させる有機過酸化物系の重合触媒を用いることを特徴とするものである。

本発明に用いられるオレフィン・コポリマーとは、一般にエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、イソブレン、ブタジエン等のオレフィン共重合体であり、又これらオレフィン類とスチレン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデン、ノルボルネン等との共重合体

の量はリニャーポリエチレンを検量線に用い高温GPCにより求められるものである。

本発明にて用いられる(メタ)アクリレート系モノマーとしては、通常(メタ)アクリレート系粘度指数向上剤を製造する場合に用いられるモノマー類でありそれは通常、以下の8者の配合物が用いられる。

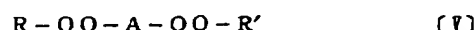
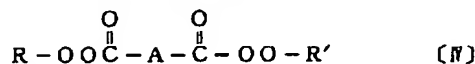
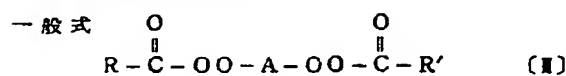
- (a) 直鎖又は分枝を有する炭素原子が8~30を有するアルコール類とアクリル酸、メタクリル酸とのエステル1種又は2種以上
- (b) 直鎖又は分枝を有する炭素原子が1~4のアルコール類とアクリル酸、メタクリル酸とのエステル1種又は2種以上
- (c) ビニル基含有芳香族化合物(スチレン、ビニルトルエン等)、不飽和ジカルボン酸エステル類(エステル基に直鎖又は分枝を有する炭素原子が1~30のアルキル基を有するマレイン酸エステル、フマル酸エステル類等)、窒素原子含有不飽和化合物類(ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルア

ミノエチル(メタ)アクリレート、モノホリノアルキル(メタ)アクリレート、ビニルピロリドン、ビニルチオピロリドン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド等)などの共重合性モノマーの1種又は2種以上

通常、これら(a)、(b)、(c)の8成分の割合は、(a)成分50～100重量%、(b)成分0～50重量%、(c)成分0～50重量%であり、好ましくは(a)成分60～99重量%、(b)成分1～30重量%、(c)成分1～30重量%である。

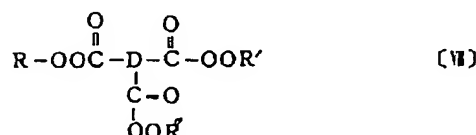
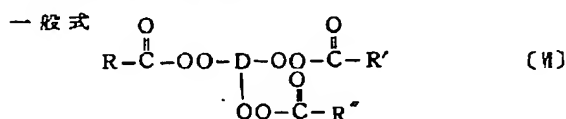
本発明において用いられる分解後の触媒の1分子中に2個以上のラジカルを生ずる有機過酸化物の重合触媒の例としては

1. 2官能性の触媒



オキシアジペート、ジ-tert-ブチル-ジパーオキシフタレート、ジ-tert-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、ジ-tert-ブチルパーオキシアザレート、1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-8,8,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-ブタン、4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシバレリツクアシッド-n-ブチルエステル、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-ヘキシノ-8などが挙げられる。

2. 8官能性の触媒



[式中、R、R'は炭素数15以下のアルキル基、(アルキル)フェニル基、(アルキル)シクロアルキル基を示し、RとR'は同じでも異なつていても良い。Aは炭素数15以下の飽和、不飽和のアルキレン基、(アルキル)フェニレン基、(アルキル)シクロアルキレン基、(アルキル)トリアジレン基、又は一般式 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{B}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$ で示される基でありBは炭素数15以下のアルキレン基でありRは前記に同じ]であり()内アルキルとはアルキル基のついていないもの又は/およびアルキル基の付いているものを示し、この場合のアルキル基は、モノ、ジ、トリ、テトラアルキル置換体を含み、アルキル基の総炭素数は15以下である。一般式(II)、(IV)、(V)で示される具体的化合物の例としては、2,5-ジメチル-2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサシ、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサシ、2,5-ジメチル-2,5-ビス(メチルベンゾイルパーオキシ)ヘキサシ、ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-tert-ブチルパー



[式中、R、R'、R''は炭素数15以下のアルキル基、(アルキル)フェニル基、(アルキル)シクロアルキル基を示し、RとR'は同じでも異なつていても良い。Dは炭素数15以下の8個の炭化水素残基であり、例えばアルキレン、(アルキル)シクロアルキレン、(アルキル)フェニレン、トリアジレン等から生ずる8個の残基]であり()内アルキルは、アルキル基の付いていないもの又は/およびアルキル基の付いているものを示し、この場合のアルキル基はモノ、ジ、トリアルキル置換体を示し、アルキル基の総炭素数15以下を示す。これらの具体的化合物の例としては、トリス-(tert-ブチルパーオキシ)トリアジン、トリス-(tert-ブチルパーオキシ)ベンゼントリカルボン酸エステル、トリス-tert-ブチルパーオキシジメチルアジペート、2,6-ジメチル-2,4,6-トリ(tert-ブチルパーオキシ)ヘブタンなどが挙げられる。これら化合物は化薬スーリー欄や日本油脂欄より

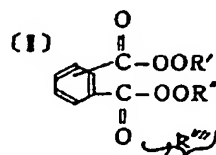
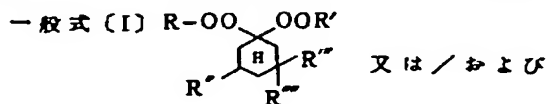
各種のものが販売されており、その例としては、カヤエステルAO、カヤエステルAB、カヤエステルHTP、カヤエステルAZ、カヤエステルAD、カヤエステルPH、カヤエステルTMA、トリゴノツクス20、トリゴノツクス22、トリゴノツクスD、トリゴノツクス17、カヤヘキサYD、カヤジン(以上、化聚ヌーリ製)、バーヘキサ250、バーヘキサ25IN、バーヘキサ25Z、バーヘキサ25MT、バーブテルIF、バーヘキサTMH、バーヘキサ8M、バーヘキサC、バーヘキサ22、バーヘキサV、バーブテルTM(以上、日本油脂製)などの商品名のものなどが挙げられる。

これら各種の多官能性触媒のうち、好ましいのは、2官能性の触媒である。8官能性の触媒の場合は、重合温度によつても異なるがポリマーの三次元化が起りやすく、温度の選択が難しい。これら8官能性触媒の場合には、重合温度180℃以上にすれば三次元化は起らないが、この温度では触媒の分解が早く、重合に参与している割合が少なくなっているものと推定され、不経済である。2

用しても良い。この場合には、通常、一官能性触媒量は、全触媒量の50重量%以下である。

本発明において、オレフィン・コポリマーは(メタ)アクリレート重合時、溶液の状態にて使用されると粘度が低くなり好ましい。この溶剤としては、オレフィン・コポリマーと、ポリ(メタ)アクリレートの両者を溶解するものが好ましく、鉱物油、芳香族系溶剤(ベンゼン、トルエン、キシレン等)、炭化水素系溶剤(シクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタン、プロピレンオリゴマーによるイソパラフィン系溶剤等)、クロル系溶剤(エチレンジクロライド等)等、種々のものを挙げることが出来るが、本重合物は潤滑油に使用されることから勘案して、鉱物油を使用することが好ましい。この時、一般的にはオレフィン・コポリマーと(メタ)アクリレートの比率は、オレフィン・コポリマー20~90重量%、(メタ)アクリレート80~10重量%であり、又、オレフィン・コポリマーと(メタ)アクリレートの合計量の溶剤に対する割合は、5~80重量%、好ましくは20~70重

官能性触媒のうちにも好ましいものがある。効率的にグラフト化物が得られやすいことから



(式中、R、R'、R''、R'''は水素又は炭素数15以下のアルキル基)で示されるものである。特に一般式(I) / 一般式(II) = 10/90~90/10(モル比)の場合が最も好ましい。

本発明は、多官能性過酸化物系触媒を必須として用いるが、必要に応じて、他の重合触媒、たとえば、一官能性の過酸化物系触媒(ベンゾイルパーオキサイド、クミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド等)やアゾ系触媒(アゾービスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル等)を適宜、併

量多である。重合温度については、触媒の分解温度により異なるが、通常70~180℃、好ましくは90~140℃である。本方法において、得られる重合物は、オレフィン・コポリマー、オレフィン・コポリマーの(メタ)アクリレートグラフト共重合体、ポリ(メタ)アクリレートの8者の混合物となる。この内、グラフト共重合体の重合物に占める割合は、使用したオレフィン・コポリマーと、(メタ)アクリレートの比率によつて、異なってくる。(メタ)アクリレートのグラフト共重合物として使用される割合は、一般的にはオレフィン・コポリマーの割合が高くなる程、高くなる。代表的な例として、たとえば、オレフィン・コポリマー/(メタ)アクリレートの比率が80/20(重量比)の場合には、(メタ)アクリレート・モノマーの40%以上がグラフト共重合体として使用され、その比率が40/60(重量比)の場合には20%以上がグラフト共重合体として使用される。このグラフト共重合体として使用に供されなかつた(メタ)アクリレートは、当然のことながらポリ(

メタ)アクリレートとなる。このポリ(メタ)アクリレート成分も、粘度指数向上剤の有効成分として働く。この場合、ポリ(メタ)アクリレート成分の分子量(Mw)は、5〜50万の範囲にあることが好ましい(本分子量Mwはポリスチレンを換量線としてGPCにより得られるもの)。このように、本発明の方法によれば、高い割合のグラフト共重合体が容易に得られ、このグラフト共重合体がオレフィン・コポリマー成分とポリ(メタ)アクリレート成分の相分離防止に有効に働く。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

実施例 1.

窒素置換されたガラス製反応容器に鉱物油(40ニュートラル油)20重量部(以下、部と略す)、エチレン/プロピレン=50/50比でMw 8万のオレフィン・コポリマー15部、 C_{12-18} のアルキル基を有するメタアクリレート20部、ブチルメタアクリレート2部、ビニルピロリドン1部を加え120〜

150℃に加熱し、攪拌して均一に溶解する。その後、表-1に示す温度で各種の重合触媒2部、鉱物油18部の混合液を5時間にわたり連続的に投入しつつ重合させる。触媒投入後、更に8時間、同温度に保ち重合を完結させる。その後、本ポリマー溶液を石油エーテル溶剤によりゴム膜透析を行い、ポリマー分だけを分別、採取する。次いで、本ポリマーをシクロヘキササンに溶かし、シリカゲルを担体として遠心クロマトグラムにかける。この時に展開溶剤としてシクロヘキササン→シクロヘキササン/クロロホルム=1/8容量比→エチルエーテル/クロロホルム=1/8→1/9比→アセトン/クロロホルム=1/9→1/8比と順次変化させ、オレフィン・コポリマー、オレフィン・コポリマーのメタアクリレート・グラフト共重合体、メタアクリレート・ポリマーの8者に分別した。グラフト共重合体は、シクロヘキササン/クロロホルム〜エチルエーテル/クロロホルム溶剤にて分別されてきた部分である。このようにしてポリマー中のグラフト共重合体の割合を測定して表-1の結果を得

た。尚、表-1中には、比較として1官能性の過酸化触媒を使用した場合の結果も併せて記す。

(以下空白)

表 — 1

	重 合 触 媒 の 種 類	重合温度	グラフト化物含量
実 施 例	1. 1-ジ-1-ブチルパーオキシ-8. 8. 5-トリメチルシクロヘキサン (トリゴノツクス20)	110℃	28
	1. 1-ジ-1-ブチルパーオキシシクロヘキサン (トリゴノツクス22)	110℃	26
	ジ-1-ブチル-ジパーオキシフタレート (カヤエステルPH)	120	80
	ジ-1-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート (カヤエステルHTP)	110	18
	2. 5-ジメチル-2. 5-ビス (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン (カヤエステルAB)	115	20
	2. 5-ジメチル-2. 5-ビス (2-エチルヘキサノイルパーオキシ) ヘキサン (カヤエステルAO)	95	16
	(以上、2官能性)		
	トリス-(1-ブチルパーオキシ) トリアジン (カヤジン)	140	21
	トリス-(1-ブチルパーオキシ) ベンゼントリカルボン酸エステル (パーブチルTM)	140	17
	(以上、3官能性)		
比 較 例	ベンゾイルパーオキサイド (ナイパーB)	90	8
	ジクミルパーオキサイド (パークミルD)	180	9
	オクタノイルパーオキサイド (パーロイルO)	80	8
	メチルエチルケトンパーオキサイド (パーメツクH)	110	5
	(以上、1官能性)		

表-1より明らかなように、多官能性の触媒を用いた場合には、グラフト化物含量の多いことが判る。特にトリゴノツクス20, 22, カヤエステルPHの場合には、高いグラフト物含量を与えている。

実施例2

触媒として、トリゴノツクス20, カヤエステルPHの両者を併用し、他は実施例1と全く同様な方法により重合し、グラフト化物含量を測定し表-2の結果を得た。

表-2

	触 媒 の 種 類	重合温度	グラフト化物含量
実 施 例	トリゴノツクス20 /カヤエステルPH $-10/0$ モル比	115℃	80
	$-9/1$	"	82
	$-7/8$	"	86
	$-5/5$	"	88
	$-3/7$	"	85
	$-1/9$	"	81
	$-0/10$	"	29

表-2より、両者の触媒を併用することにより、相乗効果が現われグラフト効率が高まっていると判る。

〔発明の効果〕

本発明の重合方法は、煩雑な方法を探ることなく、且つ経済的にもすぐれ、オレフィン・コポリマー中で(メタ)アクリレートを重合させた場合、表-1, 表-2より明らかなように、効率的にグラフト化物が得られる。

特許出願人

三洋化成工業株式会社

